

**ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
В БУРОВЫХ РАСТВОРАХ**

*Г.Ю. Паршин, научный сотрудник Регионального научно-технического центра
M-I SWACO a Schlumberger Company, г. Волжский*

*С.В. Васильченко, руководитель Регионального научно-технического центра
M-I SWACO a Schlumberger Company, г. Волжский*

Буровые растворы – многофункциональные и многокомпонентные дисперсные системы, применяемые для промывки скважин в процессе бурения. К основным функциям буровых растворов относятся: вынос выбуренной породы из скважины; удержание выбуренных частиц во взвешенном состоянии; контроль пластового давления; поддержание устойчивости ствола скважины; охлаждение, смазка и поддержание долота и буровой компоновки; передача гидравлической энергии на инструмент и долото, коррозионный контроль, а также снижение воздействия на окружающую среду.

Полимеры находят широкое применение в буровых растворах в качестве регуляторов реологических параметров, для структурирования систем, контроля фильтрации, селективной флокуляции и в обеспечении устойчивости ствола скважины.

В связи с этим синтез новых полимеров с комплексом заданных реологических свойств, их испытание и внедрение в буровых системах, является сверхперспективным направлением кооперации и развития совместной инновационной деятельности вузов и предприятий нефтесервисного комплекса.

Одним из наиболее актуальных направлений является получение модифицированных поли- и олигосахаридов, как регуляторов вязкости и водоотдачи буровых растворов.

Другим перспективным направлением является разработка биополимеров – продуктов жизнедеятельности бактерий, которые могли бы обеспечить высокие реологические параметры буровых растворов на водной основе. Наиболее ярким представителем таких полимеров является ксантановая смола – продукт воздействия бактерий рода *Xanthomonas campestris* на углеводы. Поиск альтернативы ксантановой смоле может привести к снижению себестоимости, увеличению термо- и бактериальной стойкости буровых систем на водной основе.

Наряду с модифицированными и немодифицированными биополимерами широкое применение в буровых растворах как на водной, так и на углеводородной основе находят синтетические полимеры. Их используют в качестве ингибиторов глин и глинистых сланцев путём инкапсуляции, загустителей растворов, флокулянтов, понизителей водоотдачи и смазки. Однако, как и в случае биополимеров, применяемые синтетические полимеры имеют ряд недостатков: высокая цена, чувствительность к выбуренной породе, рН среды, жесткости воды и высокой температуре. В связи с этим, поиск недорогих синтетических полимеров с высокой инкапсулирующей способностью, обеспечивающий плоский реологический профиль растворов и высокие значения вязкости при низких скоростях сдвига является актуальной задачей.

Таким образом, синтез новых полимерных материалов, которые могли бы успешно использоваться в буровых растворах, имеет огромное практическое значение.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ТИОСУЛЬФАТОВ НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И РЕЗИН

*Шабанова В.П., доцент, к. т. н.; Каблов В.Ф., директор, д.т.н., профессор;
Аксенов В.И., доцент, к. х. н.; Романюк В.С., студент, Просвинова Е.А., студент
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ,
404121, Волгоградская обл., г. Волжский, ул. Энгельса, 42а
E-mail: v.schabanova@yandex.ru; www.volpi.ru*

В последние десятилетие прослеживается отчетливая тенденция увеличения загрязнения окружающей среды вследствие интенсивной техногенной деятельности человека. Отмечается постоянное увеличение количества связанного азота в биосфере, вследствие возрастания масштабов промышленного производства, потребления топлива, использования азотсодержащих удобрений, выбросов, в атмосферу оксидов азота, аммиака. Производственные процессы нефтехимической промышленности не механизированы и не герметизированы, вследствие чего в воздух рабочих помещений поступают большие количества пыли. Частицы пыли, оказывают ощутимое отрицательное воздействие на организм человека и часто являются причиной серьезных нарушений здоровья. Кроме того, пыль ингредиентов и образующиеся при вулканизации газообразные вещества в составе вентиляционных выбросов попадают в окружающую природную среду и наносят вред флоре и фауне.

Большую роль для получения высококачественной резины играют ускорители вулканизации. Они значительно сокращают время, снижают температуру процесса, а иногда позволяют проводить его без нагревания (холодная вулканизация). Благодаря этим добавкам можно уменьшить количество вводимой серы.

Повышение экологической безопасности при изготовлении резиновых смесей достигается путем исключения или сокращения содержания токсических ингредиентов, выделяющих канцерогенные и вредные соединения. В этой связи перспективным направлением профилактики является замена высокотоксичных и потенциально опасных ингредиентов на нетоксичные соединения. Значимость использования этих соединений заключается в возможности замены в рецепте резиновых смесей нескольких порошкообразных компонентов одним соединением полифункционального действия с достижением улучшения экологической ситуации на производстве резиновых изделий вследствие уменьшения выделения пыли и устранения образования канцерогенных нитрозоаминов в процессах вулканизации. Одним из перспективных путей повышения экологической безопасности производства и применения резиновых изделий является замена аминоксодержащих ускорителей серной вулканизации фосфорорганическими ускорителями, проявляющими аналогичные свойства в резиновых смесях. Перспективно использование также аминоксодержащих ингредиентов фосфорсодержащими соединениями полифункционального действия, способными одновременно проявлять свойства ускорителей серной вулканизации, замедлителей подвулканизации, противосгарителей и противоутомителей резин.

Диффузия молекул ускорителей из эластомерной композиции происходит в процессах ее приготовления, где ингредиенты подвергаются принудительному смешению. При этом в начальный момент молекулы ускорителей диффундируют в объеме, через определенное время хранения начинают диффундировать на поверхность резиновой смеси, что можно рассматривать как миграцию.

Ведущей идеей проведенных научных исследований выбрана экологизация технологий подготовительного производства резиновых технических изделий (РТИ) и предотвращения негативного влияния на биосферу процессов производства, эксплуатации и хранения РТИ путем замены ускорителей серной вулканизации резиновых смесей на основе этилен-пропиленового и бутил - каучуков на экологически безопасные ускорители.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННОЙ ФРАКЦИИ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

*Ю.В. Думский, д.т.н., проф., заведующий лабораторией ОАО
"ВНИКТИнефтехимоборудование" Волгоград, Г.М. Бутов д.х.н., проф., зам. директора по
научной работе ВПИ (филиал) ВолгГТУ г. Волжский, Г.Ф. Чередникова, старший научный
сотрудник ОАО "ВНИКТИнефтехимоборудование" Волгоград,
С.Ю. Думский, к.х.н., доцент ВолгГТУ Волгоград*

Нефтеполимерные смолы (НПС) как заменители продуктов природного происхождения и дорогостоящих нефтехимических продуктов находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности.

Особое место среди НПС занимает светлая ароматическая нефтеполимерная смола, именуемая Пиропласт-2, являющаяся в настоящее время одним из наиболее эффективных заменителей растительных масел в производстве лакокрасочных материалов.

Синтез Пиропласта-2 осуществлен термической олигомеризацией непредельных углеводородов, содержащихся во фракции C₈-C₉ жидких продуктов пиролиза. В своем составе фракция C₈-C₉ содержит непредельные углеводороды ароматического ряда (стирол, α-метилстирол, винилтолуолы и др.), а также дициклопентадиен и инден, количество которых достигает 70 %.

Характер олигомеризации и состав продуктов реакции зависят как от условий синтеза, так и от поведения указанных мономеров в условиях совместной термической олигомеризации.

Изучение поведения мономеров при соолигомеризации проведено различными современными методами исследования.

Соолигомеризацию исходной фракции проводили при 250 °С в течение 6 ч. Реакция проходила в жидкой фазе; при этом давление составило 0,8-1 МПа. Как установлено, указанные условия являются наиболее благоприятными для синтеза Пиропласта -2

Результаты соолигомеризации приведены в табл. 1.

Содержание компонентов определяли с помощью газо-жидкостной хроматографии. Из приведенных данных видно, что олигомеризация углеводородов заканчивается практически за 4-6 ч. Наибольшей активностью в реакции олигомеризации обладают стирол и дициклопентадиен, конверсия которых через 4 ч составляет соответственно 93 и 85 %, а через 6 ч - 96 и 91 %.

Таблица 1. Кинетика термической олигомеризации при 250 °С
фракции C₈-C₉ продуктов пиролиза

Компонент реакционной массы	Массовая доля компонента в реакционной массе (%) при продолжительности реакции				
	0 ч	1 ч	2 ч	4 ч	6 ч
Стирол	20,9	6,3	3,5	1,5	0,8
α-Метилстирол	3,5	3,3	3,2	3,1	3,0
Винилтолуол	7,5	3,6	2,5	2,2	2,1
Дициклопентадиен	22,1	5,6	4,4	3,2	1,9
Инден	12,0	6,6	4,6	3,0	2,6

Низкая конверсия α-метилстирола (12 %) в условиях термической олигомеризации объясняется стерическими затруднениями, создаваемыми метильной группой, находящейся непосредственно у двойной углерод-углеродной связи.

Состав НПС оценивали химическими, спектроскопическими и хроматографическими методами.

Образец НПС на фракции разделяли препаративной жидкостно-адсорбционной хроматографией на колонке с силикагелем, элюенты - гексан, бензол, гексан + бензол (7 : 3), скорость элюирования 2 мл/мин. Контроль разделения вели методом тонкослойной хроматографии.

Для определения состава смолы Пиропласт-2 сравнивали ИК-спектры образцов смолы, синтезированных индивидуальных олигомеров и искусственных смесей олигомеров в различных соотношениях.

Установлено, что смола Пиропласт-2 хорошо растворима в уайт-спирите и совместима с окисированными растительными маслами, при этом, для выяснения влияния компонентов фракции C₈-C₉ на состав НПС и совместимость с маслами были использованы индивидуальные олигомеры.

Термическая олигомеризация индивидуальных непредельных углеводородов, входящих в состав фракции C₈-C₉ продуктов пиролиза, проводилась аналогично олигомеризации самой фракции в растворе ксилола (50 %). В табл. 2 приведены результаты исследований по термической олигомеризации.

Таблица 2. Результаты термической олигомеризации мономеров и фракции C₈-C₉ продуктов среднетемпературного пиролиза бензина

Состав реакционной массы	Конверсия мономера, %	Молекулярная масса олигомера	Выход олигомера, %	Температура размягчения олигомера, °С	Совместимость с окисированным подсолнечным маслом
Стирол	99,5	970	99	93	Не совмещается
Дициклопентадиен	95	792	94,5	92	Совмещается при соотношении олигомер: масло 80 : 20
α-Метилстирол	60,3	1100	10,0	94	Не совмещается
Винилтолуол	99,2	1430	98,0	102	Не совмещается
Инден	92,0	450	96,0	105	Не совмещается
Фракция C ₈ -C ₉	84,2	610	51,5	85	Совмещается

Установлено, что стирол, винилтолуол и дициклопентадиен олигомеризуются практически полностью с образованием твердых олигомерных продуктов. Термическая олигомеризация α-метилстирола не приводит к образованию значительных количеств твердых продуктов с достаточно высокой молекулярной массой. Несмотря на то, что конверсия мономера довольно высокая (60,3 %), около 90 % прореагировавшего мономера представляет собой димеры и тримеры.

Из полученных данных также видно, что из всех компонентов, входящих в состав смолы Пиропласт-2, полностью совмещается с маслом только олигоинден. Олигодикаклопентадиен совмещается при 80 % его содержания в смеси; олигомеры стирола, α-метилстирола и винилтолуола с маслом не совмещаются.

Таким образом, хорошую совместимость смолы Пиропласт-2 можно объяснить определенным соотношением в ее составе звеньев стирола, индена и дициклопентадиена.

Углеводородный состав смолы Пиропласт-2 определен по разности между содержанием олигомеризующихся мономеров в исходной фракции C₈-C₉ и содержанием их в реакционной смеси после завершения олигомеризации. С учетом полученных данных (табл. 1), смола содержит звеньев стирола - 36,2, α-метилстирола - 0,9, винилтолуола - 9,7, дициклопентадиена - 36,3 и индена - 16,9 %.

Определение молекулярно-массового распределения дало следующие результаты: 20 % смолы имеет молекулярную массу до 300, 60 % - от 400 до 1000, 20 % - от 1000 до 1600.

ИК-спектры фракции смолы близки к ИК-спектру смолы Пиропласт-2.

Анализ ИК-спектров смолы Пиропласт-2, синтезированных индивидуальных олигомеров и механических смесей гомоолигомеров различного состава позволил установить, что смола является преимущественно стирол-дициклопентадиен-инденовым олигомером с различным соотношением мономерных звеньев в цепи.

Производство НПС типа Пиропласт-2 планируется на одном из предприятий Волгоградского региона.

ПОВЫШЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРНЫХ НИТЕЙ

Т.А. Гринькова студент, Н.А. Кейбал проф., И.Я. Шиповский проф.,

С.Н. Бондаренко доц., О.В. Головешкина асп.

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ, г.Волжский,

www.volpi.ru

Потребительский спрос на химические и натуральные волокна и нити со стороны предприятий технической промышленности постоянно увеличивался. Основным направлением расширения и улучшения ассортимента химических волокнистых материалов является не столько разработка новых видов, сколько модификация уже существующих волокон с целью придания им новых свойств.

Придание гидрофильности и сорбционных свойств полиэфирным нитям позволит расширить области их применения.

Для решения поставленной задачи были разработаны пропиточные составы на основе фосфорборсодержащего метакрилата (ФБМ), акриламида и персульфата натрия. Пропитку полиэфирных нитей проводили в течение 5 минут при комнатной температуре с последующим отжимом избытка пропиточного состава и термофиксацией в течение 30 минут при 150⁰С.

С целью определения эффективности разработанных составов и определения оптимальных условий обработки проведены исследования по изменению сорбционной ёмкости, водопоглощения, гигроскопичности и основных физико-механических показателей модифицированных полиэфирных нитей.

По результатам проведенных исследований установлено, что обработка полиэфирных нитей данными составами обеспечивает увеличение сорбционной ёмкости с ростом времени сорбции с 1 до 6 суток при оценке степени извлечения ионов никеля и меди от 2,20 до 90 мл/г.

Было выявлено, что применение разработанных пропиточных составов приводит к росту гидрофильности модифицированных полиэфирных нитей. При этом улучшаются водопоглощение и гигроскопичность, в результате чего уменьшается электризуемость.

Также установлено, что обработка разработанными пропиточными составами приводит к увеличению физико-механических показателей и огнестойкости полиэфирных нитей.

Таким образом, нами установлено, что предлагаемые пропиточные составы могут широко применяться для получения полиэфирных нитей с улучшенным комплексом свойств, а именно - повышенной сорбционной емкостью, водопоглощением, гигроскопичностью, огнестойкостью, улучшенными физико-механическими показателями, что расширит спектр их применения.

ОЗОНИРОВАННЫЙ ИЗОПРЕНОВЫЙ КАУЧУК КАК ОСНОВА КЛЕЕВЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ СКЛЕИВАНИЯ РЕЗИН

*Д.А. Провоторова аспирант, В.Ф. Каблов профессор,
Н.А. Кейбал профессор, С.Н. Бондаренко доцент
Волжский политехнический институт (филиал)*

*ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет»,
г. Волжский, Россия, www.volpri.ru*

На сегодняшний день в промышленности существует большое разнообразие полимерных клеев. Среди них широкое применение получили так называемые резиновые клеи, предназначенные для склеивания резиновых изделий, крепления резины к металлу, дереву, стеклу и другим материалам. Основой таких клеев служат натуральный и различные синтетические каучуки.

Аналогом натурального каучука является синтетический изопреновый каучук, но ввиду своей низкой когезионной прочности в клеевых составах применяется гораздо реже.

Несмотря на существование огромного числа клеев, различающихся не только составом и свойствами, но и технологией получения, назначением, проблема создания новых клеев с определенным комплексом свойств остается актуальной. Это связано с тем, что к клеевым составам предъявляются всё более высокие требования, связанные с условиями эксплуатации конструкционных изделий.

Данная проблема может быть решена с помощью направленной модификации пленкообразующего полимера, являющегося основой любой клеевой композиции. Модификация является приоритетным направлением по сравнению с созданием совершенно новых рецептур клеевых составов. Процесс модификации более выгоден как с экономической, так и с технологической точки зрения, и позволяет не только улучшить эксплуатационные характеристики каучуков, но и сохранить базовый комплекс их свойств.

Одним из перспективных методов химической модификации является эпоксидование, которое представляет собой процесс введения в структуру каучука эпоксидных групп. Эпоксидованные каучуки отличаются повышенной адгезией к металлам, дереву, синтетическим волокнам; большей атмосферостойкостью и лучшими физико-механическими показателями.

Эпоксидование может осуществляться как с помощью озонирования самого каучука, так и непосредственно в растворах путём введения эпоксисодержащих соединений, способных к взаимодействию с плёнкообразующим полимером.

В настоящей работе исследовалась возможность модификации изопренового каучука путем озонирования с целью последующего его применения в качестве самостоятельного пленкообразующего полимера в клеевых композициях.

Было исследовано влияние времени озонирования на показатель адгезионной прочности при склеивании различных вулканизатов клеевыми композициями на основе СКИ-3. Выявлено, что увеличение адгезионных показателей происходит при времени озонирования 0,5 и 1 ч. Прочность клеевого крепления резин на основе различных каучуков составляет при этом 10-70%.

В работе также проводились исследования по введению аминоксодержащей модифицирующей добавки в клеевые композиции на основе озонированного СКИ-3 с целью повышения их адгезионных показателей. В качестве модифицирующей добавки использовался анилин, и дальнейшие исследования были посвящены подбору оптимального количества данной модифицирующей добавки для разрабатываемых клеевых композиций.

Исследовались различные массовые соотношения анилина (0,1 - 1 % масс.) в клеевых составах с целью изучения влияния содержания модификатора на показатели адгезионной прочности при склеивании вулканизатов СКЭПТ-40, СКИ-3 и Неопрена.

В ходе эксперимента показано, что введение анилина в количестве 0,1 % масс. в клеевые композиции на основе озонированного СКИ-3 позволяет повысить показатели прочности при склеивании в среднем в 1,5-3 раза.

Таким образом, дополнительное введение в такие клеевые составы аминоксодержащей модифицирующей добавки позволит стабилизировать макрорадикалы, образующиеся в результате озонирования, а также усилить прочность связи резин друг с другом.

В результате проведенных исследований установлено, что озонирование может быть использовано в качестве эффективного способа повышения адгезионных свойств каучуков при модификации пленкообразующих полимеров, входящих в состав клеев.

КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Каблов В.Ф., Голубь А.В.

Современная методология научно-исследовательских работ в сфере технологии переработки и синтеза полимеров характеризуется выраженным смещением акцентов из поисково-экспериментальной области в сторону аналитических изысканий и многофакторного моделирования. Приложения инструментария расчетных методов, теории подобия, статистическое обработки и др. сегодня находят самое широкое применение в теории и практике полимерной науки, обеспечивая необходимые темпы научного прогресса.

Однако исключительные особенности полимерных материалов привносят дополнительные сложности при описании реальной механики принципиально важных процессов: в рамках современных научных представлений оказывается невозможным установить полную непротиворечивую картину теплопереноса и сопутствующих явлений внутри полимеров. В связи с этим обстоятельством определение теплофизических характеристик полимерных материалов являются наиболее трудоемким этапом моделирования ВМС и представляет важную практическую задачу.

Среди множества подходов в разрешении этой проблемы наибольшую эффективность показывает приложение аппарата молекулярной динамики (для локальных задач), а также фоновой теории теплопроводности, которая в большой степени согласуется с практикой. С позиции последней перенос тепла представляется как распространение энергии посредством движения фронта упругой тепловой волны, который перемещается вдоль молекулярных цепей со скоростью звука.

Связность ключевых теплофизических параметров определяется соотношением: $\alpha = \lambda / \rho \cdot C$, где α – коэффициент температуропроводности, ρ – плотность, C – мольная теплоемкость, λ – коэффициент теплопроводности. Последняя величина описывается уравнением Дебая-Айермана: $\lambda = \Lambda \rho v l$, где ρ – плотность; v – скорость звука в веществе, l – средняя длина свободного пробега фонона, принимаемая равной среднему межатомному расстоянию d молекулярного звена; Λ – постоянная, принимаемая за единицу для аморфных материалов, и 0,5 – для кристаллических (гашение негармонических колебаний).

Скорость звука, распространяющегося вдоль направлений цепи макромолекулы, рассчитывается через силовую константу ковалентной связи k по формуле:

$$v = d \sqrt{\frac{k}{m}}, k = \frac{E}{d^2}$$

где m – средняя арифметическая масса двух соседних атомов, E – эффективная энергия связи.

Для определения последней величины необходимо построение молекулярно-динамической модели, учитывающей не только не только

термодинамические, но молекулярно-кинетические факторы: влияние групп заместителей, латеральных цепей, напряжения изгиба и моменты вращения сегментов, стерические эффекты и др.

Более удобным оказывается выражение скорости звука через модуль Юнга E , который легко определяется расчетно:

$$v_L = \sqrt{\frac{E(1-\mu)}{(1+\mu)(1-2\mu)\rho}}, v_T = \sqrt{\frac{E}{2(1+\mu)\rho}}$$

где ρ – плотность; μ – коэффициент Пуассона.

При этом общий вклад продольных и поперечных волн в картину теплопереноса выражается как:

$$\lambda = \lambda_T + \lambda_L.$$

Фононная модель теплопроводности дает вполне приемлемое объяснение поведения большинства полимерных тел, однако, она не в состоянии обосновать ни абсолютное значение величины λ , ни реальную ее температурную зависимость. Для высокомолекулярных соединений необходимо учитывать их специфику, заключающуюся, прежде всего, в анизотропии внутри- и межмолекулярных взаимодействий, степени кристалличности, гибкости молекулярных цепей и молекулярной подвижности.

Ограничения расчетных методов фононной теории при некоторых условиях удается компенсировать. Степень достоверности и точность определяемых величин может быть повышена путем введения в отдельные формулы корректирующих коэффициентов, которые получаются на основе статистического анализа фактографических баз полимеров и приложения концепции подобия при описании теплофизических свойств.

Речь идет, прежде всего, о величинах, характеризующих параметры колебательных функций — вкладах коэффициентов Пуассона и модуля Юнга в уравнения скорости распространения продольных и поперечных волн в полимерной среде.

Для определения модуля Юнга используется приближение:

$$E = 3K(1E|2\dot{Y})^6, \quad K = \rho(U/V)^6,$$

где V – объем молекулярного фрагмента, U – значение функции Рао.

Сам коэффициент Пуассона выбирается по данным справочных фондов, опираясь на степень подобия исследуемой структуры (молекулярного графа).

Представленная комбинированная схема расчета показывает хорошую достоверность получаемых результатов и удобна для алгоритмической реализации на ЭВМ.

Таблица 1. Сравнение расчетных и эталонных характеристик теплопроводности отдельных полимеров

Полимер	Теплопроводность, λ , Вт/(м·К), 293 К		
	Справочное знач.	Расчетное знач.	Отклонение, %
ПЭ высок. давл.	0,25	0,263	4,5
ПММА	0,19	0,179	5,7
ПВХ	0,17	0,164	3,5
ПП	0,175...0,22	0,18	
ПЭТФ	0,25	0,243	0,28

Список использованной литературы:

1. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов / В.Г.Шевченко. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 99 с.
2. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Коэффициент Пуассона и параметр Грюнайзера твердых тел // Известия Томского политехнического университета – 2003. Т. 306 – № 5.
3. Каблов В.Ф., Голубь А.В., Автоматизированные расчеты физико-химических параметров ингредиентов в задачах оптимизации состава полимерных композиций // XII научно-практическая конференция ППС ВПИ. – Волжский: изд-во ВолгГТУ, 2013.
4. Пивень А.Н., Гречаная Н.А., Чернобыльский И.И. Теплофизические свойства полимерных материалов. – Киев: Высшая школа – 1976. – 180 с.
5. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. – М.: Мир, 1975. – 382 с.
6. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. – Москва, Химия, 1982. – 280 с.
7. Леонтьев К.Л. О связи упругостных и тепловых свойств веществ // Акуст. ж. – 1981. – Т. 27. – № 4. – с. 554–561.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛАЗМОЙ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ КЛЕЕВ

*К.Ю. Руденко студент, Е.С. Володина студент, Н.А. Кейбал д.т.н. проф.,
В.Ф. Каблов д.т.н. проф., С.Н. Бондаренко к.х.н. доцент, А.Б. Гильман* к.х.н. доцент
Волжский политехнический институт (филиал) ГОУ ВПО «Волгоградский
государственный технический университет», Волжский, Россия*

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколова РАН*

www.volpi.ru

Количество потребляемых клеев, по мнению ряда специалистов, отражает уровень развития промышленности: чем выше уровень производства, тем больше потребность в клеях. Это подтверждается данными по применению клеящих материалов в передовых странах. Интерес к применению клеев в нашей стране во всех отраслях также высок. Поэтому для увеличения эксплуатационных свойств клеевой композиции используют модификацию. Как известно, для модификации полимеров и композитов можно применять наполнители.

Одним из наиболее перспективных и современных методов модификации поверхности полимеров является воздействие низкотемпературной плазмы, которое позволяет изменить свойства поверхностей этих материалов в широких пределах и значительно расширить области их использования.

Известно, что среди непрерывных армирующих наполнителей наибольшее распространение получили волокнистые материалы. Для повышения их реакционной способности, а, следовательно, и увеличения адгезии, волокна обрабатывают неравновесной низкотемпературной плазмой.

Для исследования применялись клеевые составы марок 88-НТ и 88-СА, которые сейчас выпускаются в большом объеме.

В качестве армирующих материалов были выбраны волокна различной природы, обработанные плазмой: полиамидные, углеродные, базальтовые.

Адгезионные показатели и их изменение в исследуемых композициях проверялось на вулканизованных резинах на основе различных каучуков.

Установлено, что модификация эластомерных клеевых составов волокнистыми наполнителями, обработанными плазмой позволяет улучшить адгезионные свойства указанных композиций при склеивании резин на основе различных каучуков. Наибольшее увеличение прочности при сдвиге для клея 88-НТ дают модифицированные полиамидные и углеродные волокна (в среднем на 30%), для клея 88-СА – модифицированные

углеродные волокна.

Модификация волокон плазмой приводила к активации поверхности за счет бомбардировки ионами плазмообразующего газа, которые проникают в поверхностный нанослой материала и, в результате разрыва отдельных химических связей, создают в нем свободные радикалы. В результате взаимодействия свободных радикалов с молекулами кислорода или парами воды, при выносе образцов из вакуумной реакционной камеры образуются активные кислородосодержащие группы. Это приводит к гидрофилизации поверхности и улучшению адгезионных свойств волокон.

Кроме того, модификация волокон приводит к росту шероховатости поверхности, что также способствует усилению их взаимодействия с пленкообразующим полимером, при этом возможно усиление диффузионных процессов клея в массив вулканизата за счёт внедрения модифицированных волокон в резину.

Полученные данные свидетельствуют об эффективности применения данного метода обработки поверхности волокон, что обусловлено увеличением прочности адгезионного взаимодействия на границе полимер – волокно (по сравнению с необработанными волокнами). Эффективность данного метода доказана на примере обработки поверхности разных классов волокнистых наполнителей, отличающихся друг от друга структурой, поверхностными свойствами.

В результате данных исследований было определено влияние типа и содержание волокнистых наполнителей, а так же обработки наполнителя плазмой на адгезионные свойства клеевых составов на основе полихлоропрена при склеивании резин.

РАЗРАБОТКА ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ КАУЧУКОВ

*А.В. Савченко студент, Н.А. Кейбал профессор, В.Ф. Каблов профессор,
С.В. Бондаренко доцент*

*Волжский политехнический институт (филиал) ГОУ ВПО «Волгоградский
государственный технический университет», Волжский, Россия*

www.volpi.ru

В связи с широким применением резиновых изделий для изоляции электрокабелей, покрытия полов, изготовления рукавов и для других целей, возникла необходимость создания трудно воспламеняющихся или полностью негорючих резин, горение которых должно прекращаться с удалением источника, вызывающего воспламенение, или полностью не поддерживающих горения.

Для придания резиновым смесям огнестойкости вводят специальные вещества, выделяющие негорючие газы, которые препятствуют горению или легко расплавляются с образованием покрытия, препятствующего распространению горения, среди которых наиболее эффективными считаются фосфорсодержащие антипирены. При их использовании возможно протекание окислительных реакций с последующей дегидратацией и образованием воды, углерода; на поверхности полимера образуется защитный слой из угля и нелетучих фосфорсодержащих продуктов; уменьшается скорость разогрева полимерного материала.

Однако, недостатком большинства антипиремирующих добавок является их негативное влияние на некоторые физико-механические свойства резин.

Устранить данный недостаток возможно путем применения огнезащитных покрытий для резин с улучшенными адгезионными свойствами.

В качестве составов для покрытий использовали 15 %-ные растворы хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) в толуоле, содержащие различные фосфорборсодержащие модифицирующие добавки.

Оценка адгезионной прочности покрытий проводилась на образцах вулканизированных резин на основе различных каучуков методом сдвига по ГОСТ 16971-71.

Выявлено, что наибольший вклад в повышении адгезионных свойств покрытий вносят фосфорборсодержащие добавки - ФЭДА_ж и ФБЭ.

Установлено, что наиболее эффективные содержания модификаторов, способствующие максимальному увеличению адгезии покрытий на основе ХСПЭ к резинам составляют 0,5-2 % от массы композиции, что приводит к росту адгезионной прочности в среднем на 10-20 %.

В рамках работы были представлены исследования покрытий, на основе ХСПЭ содержащих добавки типа ФЭДА_ж, ФЭДА_н, ФБЭ, ФБО в количестве 0,5-2 %, на огнезащитные свойства. Исследования проводились по разработанной методике путем воздействия на защитную пленку открытого огня. Наибольший вклад в огнезащиту пленок вносит модифицирующая добавка типа ФБО в количестве 2 %. При вынесении защитной пленки из открытого огня она мгновенно затухает.

В ходе исследований, также было изучено влияние содержания модифицирующих добавок на водопоглощение покрытий на основе ХСПЭ. Установлено, что наибольшее водопоглощение - 33 % наблюдается у пленок на основе ХСПЭ с добавлением модификаторов ФБО и ФБЭ в количестве 2%.

Оценка динамической выносливости показала, что модифицированные покрытия сохраняют свою целостность на образце резины и не отслаиваются от подложки до полного разрушения образца.

В ходе испытаний пленок на основе ХСПЭ, с добавлением различного количества фосфорборсодержащих модификаторов, было выявлено в результате процесса пиролиза, что при увеличении температуры до 500° С, наибольший вклад в термостойкость пленок вносят модифицирующие добавки типа ФЭДА_ж и ФЭДА_н.

Таким образом, разработанные огнезащитные покрытия на основе ХСПЭ могут применяться для повышения огнестойкости резинотехнических изделий.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ

*В.Ф. Каблов, д.т.н., профессор, директор; М.В. Судницина, ассистент
Волжский политехнический институт (филиал)*

*ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет»,
Волжский, Россия, www.volpi.ru*

На сегодняшний день метод ионного обмена является одним из наиболее эффективных направлений, используемых в промышленности для разделение смеси ионов и очистки сточных вод.

Из литературных источников известно, что наиболее удобной для практического использования является сферическая форма гранул, которая обеспечивает материалу наименьшее сопротивление потоку жидкости в колоннах, значительно сокращая потери ионита. С точки зрения динамики ионного обмена, оптимальным является использование ионитов монодисперсного состава.

В настоящей работе исследовались способы получения гранулированных сорбентов сферической формы для селективной сорбции ионов металлов.

Синтез ионообменных полимеров может быть осуществлен с использованием различных систем мономеров реакцией фосфонометилирования аминогрупп в кислой среде. Для исследования влияния условий проведения синтеза на форму полимерного материала реакцию поликонденсации проводили при различных скоростях вращения мешалки (300-800 об/мин) и с использованием различных сред (для создания эмульсий типа «вода в масле»).

Эксперименты показали, что с увеличением скорости перемешивания продукт

получается более однородным и не слипается. Кроме того, возрастает (в процентном соотношении) количество гранул, которые имеют сферическую форму.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СОСТАВ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ФОРПОЛИМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

4.4'-ДИФЕНИЛМЕТАНДИИЗОЦИАНАТА С 1.1.5-ТРИГИДРОПЕРФТОРПЕНТАНОЛОМ-1

С.В. Кудашев, К.Р. Шевченко

К.х.н., доцент, студент.

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград.

Аннотация

Реакцией 4.4'-дифенилметандиизоцианата с 1.1.5-тригидроперфторпентанолом-1 получены фторсодержащие уретаны. Изучена структура синтезированных продуктов методами рентгеновской дифрактометрии, ИК- и ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F) спектроскопии. Показано влияние полярности растворителя на степень превращения 1.1.5-тригидроперфторпентанола-1 и состав образующихся продуктов уретанообразования.

Ключевые слова

*4.4'-дифенилметандиизоцианат, полифторированный спирт, уретан, ди-*n*-бутилдилауринат олова.*

Одной из важнейших задач в полимерной прикладной химии является создание практически ценных материалов с улучшенным комплексом свойств. Так полимеры, стабилизированные поли- и перфторированными соединениями, характеризуются более высокими показателями гидролитической устойчивости, свето-, термо- и износостойкости, а также пониженной горючестью [1, 2].

Представляет интерес синтез новых реакционноспособных поли- и перфторированных соединений для целенаправленного их использования в качестве модификаторов макромолекулярных систем. Нуклеофильное присоединение как способ образования карбаматов (уретанов) нашел широкое использование не только в синтезе полимеров, но и как модификаторов последних [3-6]. Несмотря на то, что реакции ароматических диизоцианатов с соединениями, содержащими «активный» водород (спирты, карбоновые кислоты, амины), достаточно изучены, однако использование веществ с электроноакцепторными заместителями вызывает определенные сложности, связанные с их $-I$ -эффектом, и как следствие, более низкой реакционной способностью [5, 6].

Целью работы являлось изучение состава и структуры продуктов взаимодействия 4.4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) с 1.1.5-тригидроперфторпентанолом-1 (ПФС2) в условиях катализа ди-*n*-бутилдилауринатом олова (ДБДЛО) в среде органических растворителей с различной диэлектрической проницаемостью.

В результате был осуществлен синтез, установлены молекулярная и кристаллическая структура и состав продуктов реакции эквимольных количеств 4.4'-дифенилметандиизоцианата с 1.1.5-тригидроперфтопентанолом-1 и показано, что наблюдается образованию не только моно- и диуретана, но и продуктов циклизации – фторсодержащих замещенных уретидиндионов и изоциануратов. Установлено, что повышение полярности растворителя способствует возрастанию конверсии спирта, а также частичной дециклизаиифорполимеров с генерированием изоцианатных групп.

Список использованной литературы

1. Синтез, структура, свойства и триботехнические характеристики материалов на основе полииоуретановых композиций, модифицированных полифтор- и медьсодержащим Na^+ -монтмориллонитом в условиях термоокислительного и светового старения / И.А. Новаков, Н.А. Рахимова, А.В. Нистратов, С.В. Кудашев, С.Ю. Гугина // Трение и износ. - 2011. - Т. 32, № 5. - С. 476-488.
2. Бузник, В. М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития / В. М. Бузник // Рос.хим. ж. (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д. И. Менделеева).-2008.-Т. LI, № 3.-С. 7-12.
3. Тигер, Р. П. Полимеризация изоцианатов / Р. П. Тигер, Л. И. Сарынина, С. Г. Энтелис // Успехи химии. – Т. XLI. – Вып. 9. – 1972. – С. 1672-1695.
4. Энтелис, С. Г. Кинетика и механизм реакций изоцианатов с соединениями, содержащими «активный» водород / С. Г. Энтелис, О. В. Нестеров // Успехи химии. – Т. XXXV. – Вып. 12. – 1966. – С. 2178-2203.
5. Машляковский, Л. Н. Синтез макродиизоцианатов на основе фторированных диолов. Ч. 1 Кинетика взаимодействия фторированных диолов с циклоалифатическими и ароматическими диизоцианатами / Л. Н. Машляковский, Е. В. Хомко, К. Тонелли // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2002. – №4. – С.8-16.
6. Рахимова, Н. А. Особенности реакции полиизоцианата с полифторированными спиртами / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 8: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2011. - № 2. - С. 133-140.
7. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Иностранная литература.-1963.-345 с.
8. Векилова, Г. В. Дифракционные и микроскопические методы и приборы для анализа наночастиц и наноматериалов / Г. В. Векилова, А. Н. Иванов, Ю. Д. Ягодкин. – М.: МИСиС. – 2009. – 145 с.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ КАПСУЛИРОВАНИЯ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ ТОНКОДИСПЕРСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

А.Ф. Пучков, канд. техн. наук, доц.; В.Ф. Каблов, докт. техн. наук, проф. директор ВПИ (филиал) ВолгГТУ; С.В. Латин, аспирант;

М.П. Спиридонова, канд. техн. наук, доцент; М.И. Шаров магистрант.

*Волжский политехнический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Волгоградский государственный технический университет», г. Волжский, Россия
e-mail: vpj@volpi.ru, www.volpi.ru*

Капсулируемые жидкие органические композиции находятся в виде капсул, в которых органическая часть окружена частицами тонкодисперсного наполнителя. В работе анализировался порошок комплексного противостарителя (ПРС-1N) методом сканирующей микроскопии.

Так капсулируются промышленно-реализуемые блокированные полиизоцианаты БКПИЦ-ДБС, БКПИЦ-ДБСП (ТУ № 2494-002-98528460-07) и композиционный противостаритель ПРС-1 (ТУ № 2494-003-98528460-07). Оболочкой этих капсул являются коллоидные кремнекислоты, чаще всего, это БС-100, росил-175 и БС-115 (белая сажа китайского производства).

Для описания процесса придания жидким композициям порошкообразной формы, часто используют термин - осаждение (или адсорбция). По нашему мнению, осаждение – не всегда полная характеристика процесса. Под осаждением следует, прежде всего, понимать адсорбцию жидкого компонента на частицах наполнителя. Осаждение можно

охарактеризовать как промежуточный, не окончательный процесс придания жидкому продукту порошкообразной формы. При этом достаточно часто можно наблюдать переход продукта в целом в пасту. Поэтому, вполне вероятно, что только капсула способна сохранить искомую форму продукту.

Как показывает опыт длительное хранение БКПИЦ-ДБС, БКПИЦ-ДБСП и аналог ПРС-1 – ПРС-1N не изменяет их исходную (в виде порошка) товарную форму. Это, а также тот факт, что продукты остаются сыпучими в условиях повышенных температур (40 - 50 °С), свидетельствует о стабильности капсул. Естественно, что это возможно только в том случае если поверхность ядра капсулы плотно окружена частицами наполнителя, а капсулируемое вещество или его компоненты, при условии, что вещество (композиция) не способно диффундировать сквозь оболочку капсулы.

Наиболее весомым подтверждением образования капсулы являются исследования, проводимые с помощью электронного микроскопа (Versa 3D). Они позволяют не только увидеть капсулу ПРС-1N (рис. 1), но и дать количественную оценку элементного состава поверхностных слоев её капсулы.

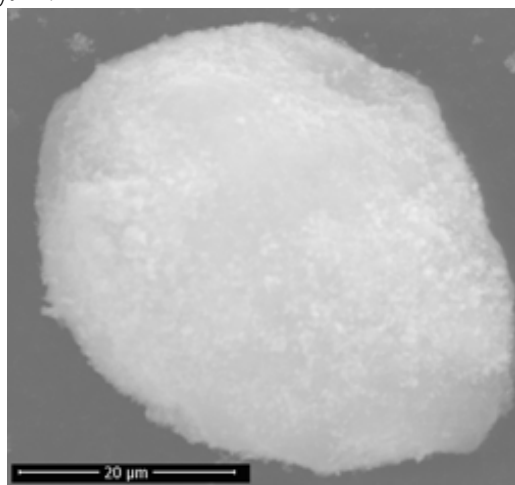


Рис. 1 – Фотография капсулы ПРС-1N (увеличение 5000).

Таблица 1 - Результаты определения элементного состава капсулы на различной глубине от её поверхности

Анализируемый элемент	Массовая доля анализируемого элемента на глубине 1 мкм, %	Массовая доля анализируемого элемента на глубине 3 мкм, %
C	5,54	43,59
O	51,55	44,32
Si	42,8	10,25

Видно, что с проникновением в частицу ПРС-1N на глубину около 3 мкм доля элементного кремния, а, следовательно, и коллоидной кремнекислоты, уменьшается практически в 4 раза, в то время как массовая доля углерода, т.е. капсулируемого жидкого вещества (композиции), возрастает, что еще раз подтверждает образование капсулы.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают факт образования капсулы в процессе обработки жидких органических веществ тонкодисперсными наполнителями.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛАТИНОВЫХ И ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Г. М. Курунина*, Г. И. Зорина*, Г. М. Бутов*, Н. М. Максимов**

*Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ,

** Самарский государственный технический университет

Каталитические технологии являются структурообразующим и инновационным базисом химической промышленности и смежных отраслей экономики России. Вследствие этого разработки новейших поколений катализаторов и каталитических процессов является первоочередной задачей химического сообщества России. В данной работе исследовалась активность 1% Pd и Pt катализаторов, нанесенных на оксиды РЗЭ. Катализаторы готовились методом пропитки. В стакан помещали расчетный объем раствора хлорида палладия или платинохлористоводородной кислоты, добавляли 20 мл воды и перемешивали в течение 20 минут. Одновременно носитель: Al_2O_3 (ОРЗЭ) помещали в другой стакан, добавляли 20 мл H_2O и перемешивали в течение 30 минут, затем к суспензии носителя добавляли раствор соли. Пропитку носителя раствором соли палладия (платины) проводили при перемешивании в течение 30 минут, после чего полученную суспензию сушили при температуре $105 \pm 1^\circ C$ до постоянного веса. Затем измельчали до размера частиц 100 мкм. Катализаторы использовались для исследования реакций гидрирования органических соединений, содержащих различные функциональные группы: нитробензола, о-нитроанизола, п-нитротолуола, бензальдегида, н-октина-4 и аллилового спирта [1-3].

Были изучены 1% Pt катализаторы, нанесенные на оксиды самария, тербия и иттербия, следующими методами анализа: СЭМ, РФА, ДТА-ТГА (СамГТУ). Равномерность распределения активных компонентов по грануле катализаторов была оценена на растровом сканирующем микроскопе JSM-6390. На рисунке приведены снимки 1%Pt/ Sm_2O_3 , 1%Pt/ Tb_2O_3 , 1%Pt/ Yb_2O_3 катализаторов. Получены образцы с широким распределением размеров частиц.

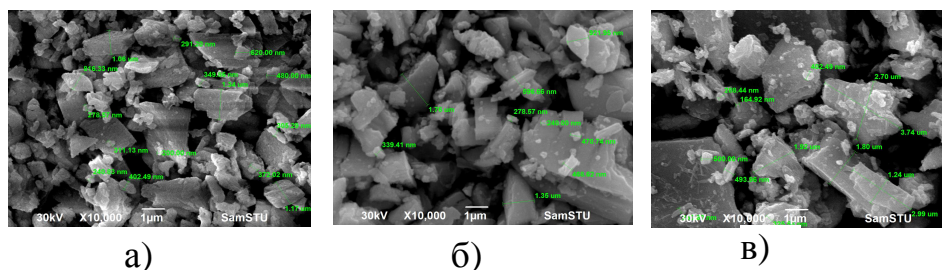


Рисунок – СЭМ для катализаторов 1%Pt/ Sm_2O_3 (а), 1%Pt/ Tb_2O_3 (б), 1%Pt/ Yb_2O_3 (в)

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошковых катализаторов проводили на дифрактометре ARLX'TRA. Регистрацию дифрагированного излучения вели в пошаговом режиме в интервале углов $2\theta = 5^\circ - 80^\circ$ шагом $0,020^\circ$ по 2θ при экспозиции 0,6 с на точку.

Термогравиметрический анализ проводили в режиме линейно-политермического нагрева со скоростью 10 °/мин в потоке атмосферного воздуха подаваемого со скоростью 2,5 мл/мин, максимальная температура нагрева составляет $800^\circ C$. Найдено, что потеря массы, исходя из кривых TG составляет 9,87 % для 1%Pt/ Sm_2O_3 , 7,12 % для 1%Pt/ Tb_2O_3 и 5,82 % для 1%Pt/ Yb_2O_3 катализаторов.

Литература

1. Бутов Г. М., Зорина Г. И., Курунина Г. М. Жидкофазное гидрирование бензальдегида на 1% платиновых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов // Ж. Хим.пром.сегодня. - № 2, 2009. С.3-6.
2. Курунина Г.М., Зорина Г.И., Курунина Г.М., Бутов Г.М., Попова Е.В., Кочетков В.Г. Изучение реакции гидрирования аллилового спирта на 1%Pd/Nd₂O₃ катализаторе // Ж. Успехи современного естествознания. - № 9. - 2011, С.100-101.
3. Бутов Г. М. Кинетика гидрирования нитробензола на палладиевых катализаторах, содержащих оксиды редкоземельных элементов / Бутов Г.М., Зорина Г.И., Курунина Г.М. // Нефтехимия и нефтепереработка. - 2007. - № 2. - С.14-16.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ БИНАРНОЙ АДСОРБЦИИ ИОНОГЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ГРАНУЛАХ ХВАЛЫНСКОЙ ГЛИНЫ

А.А. Живаев¹, С.В. Васильченко¹, М.А. Сиваченко¹, В.Ф. Каблов²

¹Филиал компании «Эм-Ай Дриллинг Флуидз Ю.К. Лимитед», г. Волжский

²ВПИ (филиал) ВолгГТУ

Ионизирующиеся водорастворимые полимеры широко используются в составах буровых растворов на водной основе. В настоящее время существует значительная потребность в простых и недорогих системах недиспергирующих буровых растворов, которые содержат два ионогенных полимера – высокомолекулярный (5000–20000 кДа) сополимер акриламида и акрилата натрия (РНРА), содержащий до 40 % мол. звеньев акрилата, и низкомолекулярный (10–100 кДа) сополимер акрилата натрия и акриламида или акрилонитрила (SPA), содержащий более 60 % мол. звеньев акрилата. Полимер РНРА является регулятором реологических свойств бурового раствора и инкапсулятором выбуренной породы, а полимер SPA является стабилизатором и понизителем водоотдачи [1].

Полимеры в буровом растворе находятся преимущественно в адсорбированном состоянии на частицах твердой фазы, представленных частицами глины (бентонит и выбуренная порода), кольматанта (CaCO₃), утяжелителя (BaSO₄, CaCO₃, гематит) и др. В процессе бурения за счет адсорбции РНРА и SPA на частицах выбуренной породы, стенках скважины и работы системы очистки бурового раствора концентрации полимеров непрерывно меняются. Реологические, фильтрационные и инкапсулирующие свойства бурового раствора определяются концентрациями полимеров РНРА и SPA. Поэтому для оптимизации содержания полимеров в буровом растворе необходимо знать закономерности их адсорбции. Наибольший практический интерес представляет знание закономерностей бинарной адсорбции РНРА и SPA на частицах глины, поскольку интенсивность адсорбции полимеров на активных глинах превосходит их адсорбцию на других твердых частицах.

Проведенные в настоящей работе исследования касаются изучения равновесной изотермической бинарной адсорбции сополимеров РНРА с близкой средней молекулярной массой совместно с сополимером SPA в динамических условиях, моделирующих взаимодействие выбуренной породы с циркулирующим в скважине буровым раствором. Для выявления влияния степени ионизации макромолекул РНРА на конкурентную адсорбцию с SPA взяты отличающиеся степенью ионогенности сополимеры. Характеристики сополимеров приведены в таблице 1.

Исследования проводили с использованием типового оборудования марки OFITE (США) аналогично ранее исследованной нами однокомпонентной адсорбции РНРА в работе [2]. Адсорбцию исследовали из растворов двух полимеров РНРА и SPA в дистиллированной воде с начальной концентрацией 2 г/л каждого полимера, с заданным

начальным pH_0 7,5 и распределенными пористыми грубодисперсными гранулами хвалынской глины размером 1–2 мм при различном массовом соотношении глина/раствор (S/L 0–0,14). Температура 65⁰С, время контакта 16 ч. Такие системы моделируют недиспергирующий буровой раствор, а гранулы глины имитируют поступление в него выбуренной породы, инкапсулируемой при адсорбции полимера РНРА.

Таблица 1

Характеристики исследованных сополимеров

Полимер	Ионогенность, %мол.	Характеристическая вязкость, дл/г (2N NaCl, 25 ⁰ С)
РНРА-1	34	16.0
РНРА-2	23	17.6
РНРА-3	7	11.6
SPA	71	1.05

По окончании каждого адсорбционного эксперимента гранулы глины отделяли от растворов, а затем определяли в растворах остаточные концентрации полимеров. Концентрацию РНРА определяли согласно [2] с использованием метода отгонки аммиака. Концентрацию SPA определяли гравиметрически с использованием специально разработанного нами метода осаждения смеси акриловых полимеров из водных растворов при их взаимодействии с водным раствором Ва(ОН)₂ в присутствии Br₂.

Изотермы представлены нами в виде зависимостей равновесной адсорбции сополимеров (рис. 1) и равновесной влажности гранул глины (рис. 2) от параметра S/L. Здесь же приведены ранее полученные зависимости при однокомпонентной адсорбции РНРА в аналогичных условиях [2].

Из полученных изотерм видно, что в случае бинарной адсорбции величина S/L также заметно влияет на адсорбцию РНРА. Как и в случае однокомпонентной адсорбции РНРА, при бинарной адсорбции с увеличением содержания адсорбента равновесная адсорбция сополимеров РНРА снижается, причем с ростом S/L темп ее снижения замедляется. Однако влияние ионогенности сополимеров РНРА на вид изотерм несколько отличается от случая однокомпонентной адсорбции. Так, в присутствии SPA возрастание адсорбции при переходе к сополимеру РНРА-3 с наименьшей ионогенностью происходит в меньшей степени, чем при однокомпонентной адсорбции. При значениях S/L выше 0,04 величины адсорбции РНРА-3 также несколько превышают таковые для РНРА-1 и РНРА-2, для которых они почти не различаются, и полимер РНРА-3 адсорбируется интенсивнее других. Необычным является поведение полимера РНРА-2 в присутствии SPA. Если в индивидуальном виде адсорбция этого полимера почти не зависит от содержания твердой фазы, то в присутствии SPA при величинах S/L менее 0,04 его адсорбция значительно возрастает.

Очевидно отсутствие сильного влияния параметра S/L и ионогенности РНРА на величины адсорбции и вид изотерм полимера SPA. При увеличении содержания адсорбента адсорбция SPA не снижается, как в случае РНРА, а наоборот несколько возрастает, достигает максимального значения, а затем практически не изменяется. Адсорбция SPA на гранулах хвалынской глины сравнительно невелика, а разброс величин довольно высок из-за значительного влияния ошибок определения остаточных концентраций SPA.

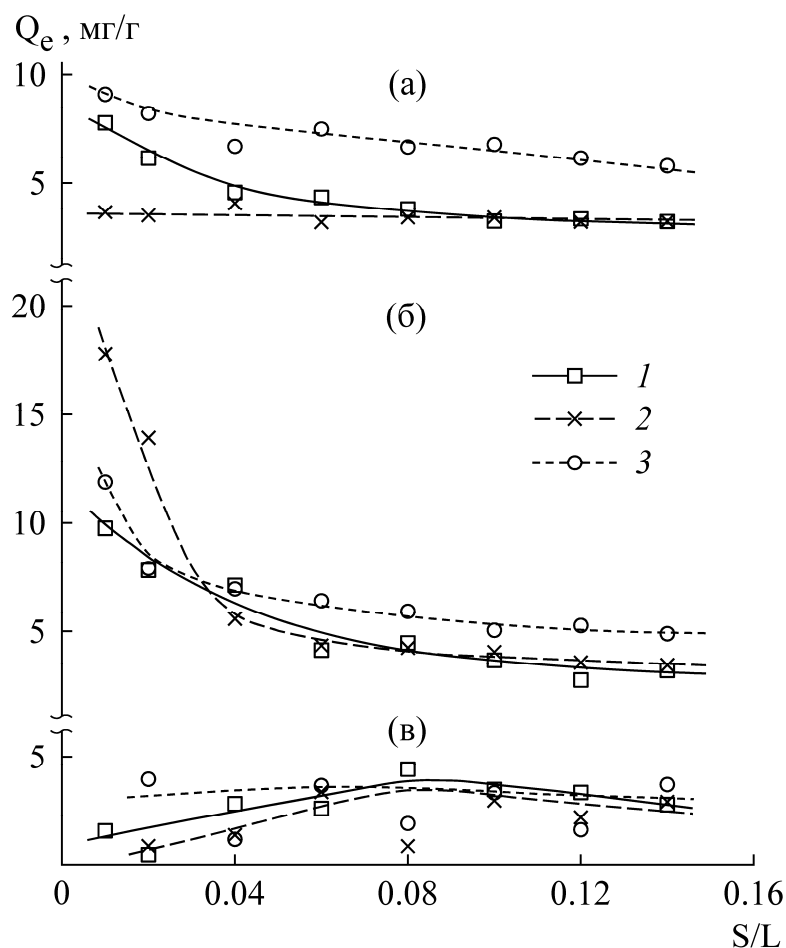


Рис. 1. Изотермы адсорбции индивидуальных полимеров РНРА (а) и бинарной адсорбции РНРА (б) совместно с SPA (в): РНРА-1 (1), РНРА-2 (2), РНРА-3 (3).

С термодинамической точки зрения адсорбция полимеров характеризуется высоким сродством к твердой поверхности адсорбента и при увеличении молекулярной массы полимеров следует ожидать рост интенсивности адсорбции, т.е. РНРА должен адсорбироваться интенсивнее SPA. С кинетической точки зрения более выгодна адсорбция низкомолекулярного и более диффузионно подвижного полимера SPA, поскольку она должна характеризоваться большими скоростями. На практике мы наблюдаем ситуацию, когда при S/L менее 0,08 величины адсорбции SPA меньше по сравнению с РНРА. Таким образом, в состоянии равновесия, а в наших условиях мы исследуем именно термодинамически равновесную адсорбцию полимеров, лимитирующим является термодинамический фактор, который и определяет ситуацию, в которой РНРА стремится вытеснить полимер SPA с поверхности адсорбента. При снижении S/L менее 0,08 происходит заметный рост адсорбции РНРА, приводящий к вытеснению SPA, благодаря чему адсорбция SPA снижается. При увеличении содержания адсорбента (S/L выше 0,08) адсорбция и вытесняющее действие РНРА снижаются и достигают плато. Одновременно адсорбция SPA возрастает, приближаясь к значениям адсорбции РНРА, и далее также почти не изменяется. Система переходит в сбалансированное состояние.

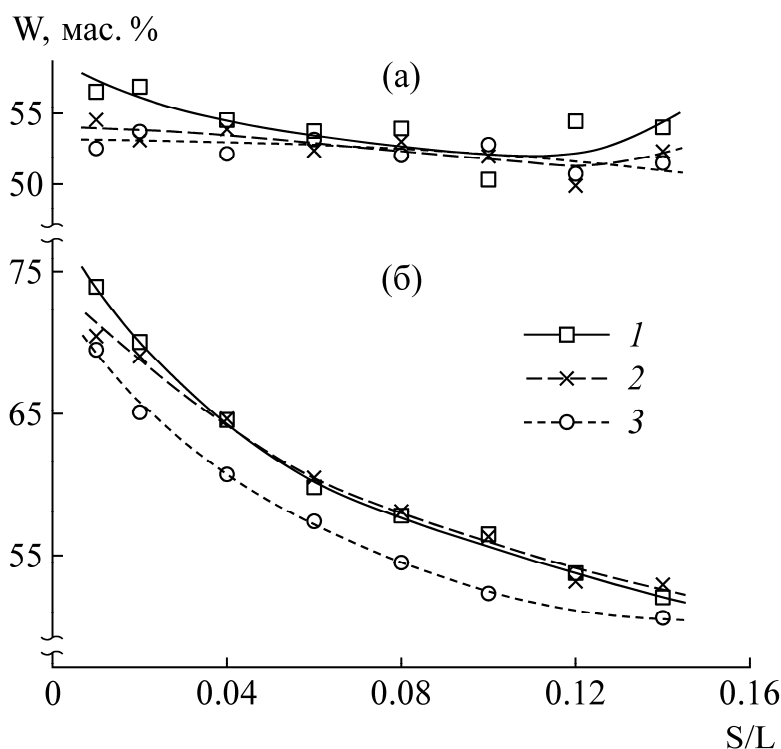


Рис. 2. Изменение равновесной влажности гранул хвалынской глины при адсорбции из растворов индивидуальных полимеров РНРА (а) и из бинарных растворов РНРА и SPA (б): РНРА-1 (1), РНРА-2 (2), РНРА-3 (3).

Явление снижения величины однокомпонентной адсорбции полимеров с ростом S/L известно. Существуют попытки объяснения подобного феномена изменением конформационного состояния макроцепей в растворе в зависимости от концентрации твердых частиц [3], либо протеканием флокуляции частиц по «мостичному» механизму [4]. Как нами показано ранее [2], процесс «мостичной» флокуляции не может реализоваться в случае макроскопических пористых гранул хвалынской глины, однако рост содержания гранул хвалынской глины в системе также приводит к снижению индивидуальной и бинарной адсорбции РНРА. С учетом последнего более правдоподобным объяснением влияния величины S/L на процесс адсорбции РНРА является предположение возможности протекания адсорбции полимера по «агрегативному» механизму [5].

В присутствии SPA зависимости равновесной влажности гранул хвалынской глины от параметра S/L существенно отличаются от таковых при однокомпонентной адсорбции РНРА. Если в случае однокомпонентной адсорбции РНРА влажность гранул мало изменяется при варьировании S/L , оставаясь в интервале 50–57 % мас., то в случае бинарной адсорбции она изменяется в широком диапазоне 50–75 % мас. При S/L меньше 0,08 при снижении содержания адсорбента влажность гранул резко возрастает, несмотря на рост адсорбции РНРА. Следовательно, в присутствии SPA адсорбция РНРА не является определяющим процессом в отношении предотвращения гидратации гранул глины в растворе. Полимер SPA участвует в конкурентной адсорбции с РНРА и тем самым мешает полимеру РНРА предотвращать гидратацию глины, хотя и не снижает адсорбцию РНРА. Полимер SPA способствует пептизации глины, разрушая плотную структуру гранул, и облегчает проникновение молекул воды внутрь гранул. Однако при возрастании содержания адсорбента мешающее влияние SPA нивелируется и, начиная со значений S/L выше 0,1, величины остаточной влажности гранул глины падают до таких же значений, которые наблюдаются в случае индивидуальной адсорбции РНРА. Следовательно, эффективность полимера РНРА предотвращать гидратацию глины в присутствии SPA будет возрастать при наработке раствора за счет поступления выбуренной породы. При

бинарной адсорбции полимеров влияние степени ионогенности полимера РНРА на равновесную влажность гранул глины более существенно. В присутствии SPA полимер РНРА-3 с содержанием звеньев акрилата натрия ниже 10 %мол. более эффективно способствует увеличению плотности упаковки макромолекул в адсорбционных слоях и их диффузионному сопротивлению при гидратации гранул глины, что приводит к относительному снижению влажности гранул по сравнению с РНРА-1 и РНРА-2. Данный эффект, ранее обнаруженный нами в случае однокомпонентной адсорбции РНРА, подтверждается и в случае бинарной адсорбции РНРА и SPA. Он должен обуславливать возрастание способности сополимеров РНРА с пониженной степенью ионогенности инкапсулировать в процессе бурения частицы выбуренной породы. Установленная закономерность положена авторами в основу оптимизации состава недиспергирующих буровых растворов.

Список литературы

1. Gray G.R., Darley H.C.H. Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids / 4th Edition. – Houston: Gulf Publishing Co., USA, 1980. – 683 p. (ISBN 978-0-87201-129-8)
2. Живаев А.А., Васильченко С.В., Меденцев С.В. Адсорбция сополимеров на основе акриламида из водных растворов на гранулах глины // Коллоидный журнал. – 2012. – Т. 74, № 6. – С. 725-730.
3. Chen T.-Y., Maltesh C., Somasundaran P. Effect of Solids Concentration on Polymer Adsorption and Conformation // Water Soluble Polymers. Solution Properties and Applications / Edited by Z. Amjad. – Plenum Press, New York, 1998. – P. 23-30.
4. Pradip, Attia Y.A., Fuerstenau D.W. The adsorption of polyacrylamide flocculants on apatites // Colloid Polym. Sci. – 1980. – Vol. 258, No. 12. – P. 1343-1353.
5. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах / Отв. ред. Л.М. Сергеева. – Киев: Наукова думка, 1980. – 260 с.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ХЕМОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОАМИДА

Перевалова Е.А.¹, Бутов Г.М.¹, Стеценко О.В.¹, Желтобрюхов В.Ф.²

¹ВПИ (филиал) ГОУ ВПО ВолгГТУ

²Волгоградский государственный технический университет

Волокнистые сорбционные материалы достаточно широко используются для решения экологических проблем, в частности, для очистки различных сред. Использование полимерных сорбентов волокнистой структуры позволяет проводить процессы очистки с высокой эффективностью, что обусловлено целым рядом преимуществ волокнистых хемосорбентов: по сравнению с гранулированными сорбентами волокна обладают значительно более развитой поверхностью, что обеспечивает доступ реагентов к их активным центрам; в отличие от пространственных полимеров, которыми являются синтетические гранулированные иониты, волокна, будучи построены из линейных или разветвленных макромолекул, проявляют лучшую способность к набуханию.

Для качественной очистки сред эти материалы должны обладать достаточно высоким значением статической обменной емкости и хорошими физико-механическими показателями для устойчивости при длительной эксплуатации.

Одним из направлений получения таких материалов является химическая модификация известных волокон, в частности поликапроамидного, путем синтеза привитых сополимеров (ПСП). Это направление перспективно для изменения физико-химических свойств высокомолекулярных соединений и позволяет направленно изменять как химический состав, так и структуру полимера, придавая известным ранее соединениям новые свойства.

Ранее полученный нами волокнистый хемосорбент на основе поликапроамидного (ПКА) волокна, модифицированного прививкой полидиметиламиноэтилметакрилата

(ПДМАЭМА) содержит третичный атом азота, способный к хемосорбции газов кислого характера [1,2].

С целью расширения области применения полученного хемосорбента, были синтезированы ПСП, содержащие в привитых цепях кроме фрагментов ПДМАЭМА (60-62% от массы исходного волокна), фрагменты мономеров винилового ряда, присутствие которых придает ПСП хемосорбционную активность как по отношению к анионам, так и к катионам.

В качестве прививаемых мономеров были использованы: глицидилметакрилат (ГМА), метакриловая кислота (МАК), винилацетат (ВА), метилметакрилат (ММАК). Инициирование ПКА волокна проводили с помощью окислительно-восстановительной системы (ОВР), состоящей из Cu^{2+} и H_2O_2 .

Выбранные условия проведения инициирования и привитой полимеризации позволили получить модифицированный ПКА с различным содержанием ПСП и исключить протекание нежелательной побочной реакции гомополимеризации мономера. Для дальнейших исследований были отобраны образцы с одинаковым содержанием ПСП (25-30%). Статическая обменная емкость по катионам для данных образцов составила 2,5-3,0 мг·экв/г.

Сорбционные свойства волокнистых материалов изучались на модельных растворах (рис.1.), содержащих 1 г/л ионов меди (II).

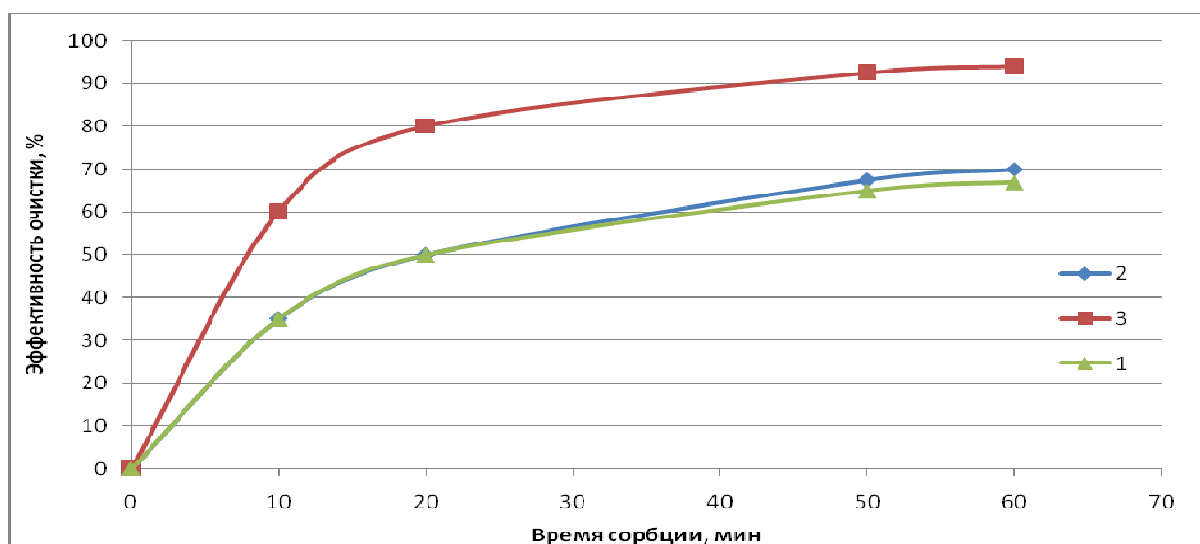


Рис.1. Сорбционные свойства полученных сополимеров

Условия: $t = 25^\circ\text{C}$, $C(\text{Cu}^{2+}) = 1$ г/л; 1-ПКА-МАК; 2-ПКА-ММАК, ПКА-ВА; 3-ПКА-ГМА.

Основное количество исследуемого компонента извлекается за 50 мин, и дальнейшее увеличение продолжительности сорбции не оказывает существенного влияния на извлечение ионов меди из раствора. Проведенные исследования показали, что волокно, содержащее в своих привитых цепях фрагменты ПГМА, является более эффективным хемосорбентом по отношению к ионам меди, чем волокно, модифицированное ПМАК, ПММАК, ПВА. В дальнейшем будет изучена хемосорбционная активность полученных сополимеров по отношению к катионам других металлов.

Хемосорбенты должны быть устойчивы при длительной эксплуатации, поэтому возникает необходимость оценки их физико-механических свойств, которую проводили по методикам, принятым в материаловедении. Проведенные исследования

свидетельствуют о том, что свойства полученного модифицированного волокна не значительно изменяются по сравнению с исходным ПКА, и оно пригодно для дальнейшей переработки и эксплуатации.

Литература

1. Пат. RU 2217443 С2. Способ получения привитого сополимера поликапроамида/ Перевалова Е.А., Желтобрюхов В.Ф., Москвичев С.М., Леденев С.М. -27.11.2003.
2. Перевалова, Е.А. Интенсификация процесса получения модифицированного поликапроамидного волокна/ Е.А. Перевалова, В.Ф. Желтобрюхов, С.М. Москвичев// Журнал прикладной химии, Санкт-Петербург./ т.77, Вып.1, 2004.- С.148-151.

APPLICATION OF MICROWAVE IMPACT FOR RECYCLING AND DISPOSING OF RUBBERS AND RUBBER PRODUCTS

*Viktor Fedorovich Kablov, Director, Doctor of Technical Sciences, Vera Pavlovna Shabanova, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Vladimir Alekseyevich Yegorov, Senior Lecturer, Candidate of Technical Sciences, Anatoly Leonidovich Surkayev, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, *Aleksandr Aleksandrovich Sedov,*

***Aleksandr Vasilyevich Perfilyev, Post-Graduate Student.*

**ООО Intayr, **ОАО Volzhsky Regeneration and Tyre Repair Plant*

Volzhsky Polytechnical Institute, branch of Volgograd State Technical University,

42a Engels Str., 404121, Volzhsky, Volgograd Region, Russia

E-mail: kablov@volpi.ru; www.volpi.ru

A comparative assessment of microwave technologies for recycling tyres and rubber-cord composite materials has been conducted, and disposal methods based on microwave recycling have been proposed. The potential of this recycling method in terms of energy efficiency and recycling speed has been demonstrated. The applicability of UHF equipment used for regular and continuous recycling of tyres has been considered. For UHF recycling, commercially produced magnetron equipment can be used or developed. The most efficient magnetron types have been identified to ensure effective UHF recycling of rubber, rubber-cord composites, and complete tyres.

Testing has been carried out to identify impacts of UHF radiation on rubber samples of different types and tyre fragments. It has been shown that it is possible to apply the degradation products resulting from the UHF impact as rubber components. The influence of UHF radiation on vulcanizate degradation process in plasticizing medium and other liquids has been investigated, and the influence of radiation rate, sample weight, filler and resin characteristics on the tyre and tyre fragment degradation processes has been verified. The minimally required process parameters to destroy rubber and rubber-cord composites, including metal cord, have been determined. The properties of rubber mixes and rubbers containing products obtained in UHF rubber processing have been investigated. It has been shown that the degradation products have technologically useful properties.

A special wave guide has been made to investigate the UHF radiation directed at large-sized articles. The laboratory of high-energy and microwave processes of the institute is capable of performing customer-specified work related to processing materials with UHF radiation with optional electrohydraulic explosion.

The work has been done with financial support from Cordiant OJSC.

WHITE CARBON MODIFICATION WHILE OBTAINING NITROGEN CONTAINING OLIGOMERS

*Vera Pavlovna Shabanova, candidate of technical sciences, assistant professor; Victor Fedorovich Kablov, director of VPI branch VSTU, doctor of technical sciences, professor; Viktor Ivanovich Aksenov, candidate of chemical sciences, assistant professor
Volzhsky Polytechnical Institute, branch of Volgograd State Technical University,
42a Engels Str., 404121, Volzhsky, Volgograd Region, Russia
E-mail: v.schabanova@yandex.ru; www.volpi.ru*

White carbon as an active mineral filler is used in the tire, rubber, chemical and other industries. The main disadvantages of white carbon is greater density compared to black carbon and poor interaction with rubbers. To enhance interaction of rubbers with white carbon, it is necessary to apply chemical and (or) physical modification methods.

Surface modification of white carbon or silica by polymer grafting is a promising method and allows a wide-range change of the properties of rubber compounds.

In the work we propose white carbon modification while obtaining nitrogen containing oligomers of the different chemical nature.

The aim of our research was to study the influence of the conditions of the oligomerization process (temperature, pH, the ratio of initial components and order of their introduction, and the separation method in the final stage) on the surface modification of silica.

The effect enhancement at the silica chemical modification on a stage of the polycondensation, as well as the process intensification can be achieved due to physical means such as the application of microwave radiation. The different interaction modes, that are power and energy, were considered in the work for the optimization of silica surface modification. Modification using microwave radiation can not only speed up the process, but also easy to automate. In addition, it has no wastes and the production is environmentally safe.

The chemical modification of silica BS-100 brand during the oligomerization process in a stirred reactor and directly in the manufacture of rubber compounds in the Brabender plastograph was investigated.

The effectiveness of the methods used to modify silica BS-100 brand was determined on new rubber compounds based on styrene-butadiene rubber. The temperature effect, as well as the order and method of the modified silica introduction in the rubber compound manufacturing on the technological properties of rubber compounds and physical and mechanical properties of rubbers were studied.

Replacing 0.2-10 weight parts of initial silica by the modified silica results in improved processing properties of rubber compounds: reduction of temperature and time and energy costs, the vulcanization rate increased to 20 %; rubbers are more uniform in physico-mechanical properties, have improved adhesion properties.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ РЕЗИН И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ

*Каблов Виктор Федорович, директор, докт. техн. наук, профессор, Шабанова Вера Павловна, доцент, канд. техн. наук, Егоров Владимир Алексеевич, ст. преподаватель, канд. техн. наук, Суркаев Анатолий Леонидович, доцент, канд. техн. наук, *Седов Александр Александрович, **Перфильев Андрей Васильевич, аспирант.
*ООО «Интайр», **ЗАО «Волжский регенератно- шиноремонтный завод
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ,
404121, Волгоградская обл., г. Волжский, ул. Энгельса, 42а
E-mail: kablov@volpi.ru, www.volpi.ru*

Проведена сравнительная оценка эффективности технологий микроволновой переработки шин и резинокордных композитов, предложены способы утилизации продукции на основе микроволновой обработки. Показана перспективность такой обработки с точки зрения энергоэффективности и увеличения скорости процесса. Рассмотрено возможное к применению оборудование для периодической и непрерывной утилизации шин с использованием СВЧ. Для СВЧ обработки может быть использовано или разработано оборудование с использованием промышленно выпускаемых магнетронов. Выявлены наиболее оптимальные типы магнетронов, позволяющие достаточно эффективно вести СВЧ-обработку резин, резинокордных композитов и шин в целом.

Проведены испытания режимов воздействия СВЧ облучения на различные виды образцов резин и фрагменты шин, показана возможность применения продуктов деструкции полученных под воздействием СВЧ в качестве компонентов резин. Проведено исследование влияния СВЧ-излучения на процессы деструкции вулканизата в среде пластификаторов и других жидкостей, проверено влияния мощности облучения, массы образца, природы наполнителя и каучука на процесс деструкции резин и фрагментов шин. Определены минимально необходимые технологические параметры, необходимые для деструкции резин и резинокордных композитов, в том числе, металлокордных. Исследованы свойства резиновых смесей и резин, содержащих продукты деструкции, полученные при СВЧ воздействии. Показано, что продукты деструкции обладают технически полезными свойствами.

Для исследования направленного СВЧ-излучения на крупногабаритные изделия был изготовлен специальный волновод. В лаборатории высокоэнергетических и микроволновых процессов института могут быть проведены заказные работы по обработке материалов СВЧ-излучением, в том числе, в сочетании с электрогидравлическим взрывом.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОАО "Кордиант".

МОДИФИКАЦИЯ БЕЛОЙ САЖИ НА СТАДИИ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ

*Шабанова Вера Павловна, доцент, канд. техн. наук,
Каблов Виктор Федорович, директор, докт. техн. наук, профессор,
Аксенов Виктор Иванович, доцент, канд.хим.наук
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ,
404121, Волгоградская обл., г. Волжский, ул. Энгельса, 42а
E-mail: v.schabanova@yandex.ru; www.volpi.ru*

Белая сажа активный минеральный наполнитель, используемый в шинной, резинотехнической, химической и других отраслях промышленности. Основными недостатками белой сажи является большая, чем у углеродной сажи плотность и недостаточное взаимодействие с каучуками. Повысить взаимодействие белой сажи с каучуками можно за счет ее химической или (и) физической модификации.

Модификация поверхности белой сажи полимерной прививкой является перспективным способом и позволяет в широких диапазонах изменять свойства резиновых смесей и резин. Нами предложена модификация белой сажи при получении азотсодержащих олигомеров различной химической природы.

Целью наших исследований является изучение влияния условий проведения реакции олигомеризации (температуры, рН среды, соотношения и порядка введения исходных компонентов, способа выделения на завершающей стадии) на модификацию поверхности белой сажи.

Усилить эффект химической модификации белой сажи на стадии проведения поликонденсации, а также интенсифицировать процесс можно за счет физических способов - использования микроволнового излучения. Рассмотрены разные режимы воздействия и мощность облучения для оптимизации условий модификации поверхности белой сажи. Модификация с использованием микроволнового излучения позволяет не только ускорить процесс, но и легко его автоматизировать, кроме того, отсутствуют отходы и производство является чистым.

Проведены исследования химической модификации белой сажи марки БС-100 при проведении реакции олигомеризации в реакторе с мешалкой и непосредственно при изготовлении резиновых смесей в пластографе «Брабендер».

Эффективность влияния способа модификации белой сажи БС-100 определяли на резиновых смесях на основе бутадиен-стирольного каучука. Исследовано влияние температуры, порядка и способа введения модифицированной белой сажи при изготовлении резиновых смесей на технологические свойства резиновых смесей и физико-механические показатели резин.

Замена 0,2-10 масс.ч. белой сажи на модифицированную приводит к улучшению технологических свойств резиновых смесей: снижению температуры, времени и энергозатрат, повышению до 20 % скорости вулканизации, резины получают более однородные по физико-механическим показателям, повышаются адгезионные показатели.

МОДИФИКАЦИЯ БЕЛОЙ САЖИ НА СТАДИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ

*Шабанова В.П., доцент, канд. техн. наук,
Каблов В.Ф. директор, докт. техн. наук, профессор,
Аксенов В.И., доцент, канд.хим.наук,
Духанина Г.А., студент, Бершивец К.В., студент,
Бучнева М.А., студент, Файзулина Е.В., студент
Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ,
404121, Волгоградская обл., г. Волжский, ул. Энгельса, 42а
E-mail: v.schabanova@yandex.ru; www.volpi.ru*

Феномен усиления каучуков техническим углеродом известен в резиновой промышленности уже более ста лет. Самым важным результатом введения технического углерода было значительное повышение стойкости резин к истиранию. Благодаря своим эксплуатационным характеристикам и стоимости технический углерод является доминирующим наполнителем в шинной промышленности.

Эта ситуация начала меняться с появлением на рынке концепции «Green Tire Technology», «Silica Technology», а разработка и освоение этих технологий является, пожалуй, самым заметным за последние годы достижением в технологии резины.

Наполнители вводят для улучшения технологических свойств, перерабатываемости резиновых смесей, для придания комплекса ценных эксплуатационных свойств, удешевления резин. Разнообразие свойств наполненных полимерных композиций заключается в многочисленных сочетаниях наполнителей различной природы, размеров и формы частиц с полимерами.

Нами предложены способы модификации белой сажи на стадии олигомеризации азотсодержащих соединений. Олигомеризацию в присутствии белой сажи проводили несколькими способами, отличающимися порядком введения компонентов, температурой реакции и способом выделения белой сажи. Изменяя условия и режим модификации белой сажи можно в широких пределах регулировать свойства резиновых смесей и резин.

Эффективность влияния способа модификации белой сажи определяли а протекторных резиновых смесях и резинах. Определена оптимальная дозировка модифицированной белой сажи, порядок и способ введения при изготовлении резиновых смесей.

При использовании в составе резиновых смесей серной вулканизации модифицированная белая сажа способна работать как ускоритель вулканизации. Введение модифицированной белой сажи в количестве 0,2-1 масс.ч. на 100 масс.ч. полимера приводит к улучшению технологических свойств: снижению температуры, времени и энергозатрат при изготовлении протекторных резиновых смесей, к повышению скорости вулканизации, получению более однородных по физико-механическим показателям резин.

Использование микроволновых технологий позволяет значительно ускорить процесс модификации белой сажи на стадии олигомеризации и повлиять на свойства резиновых смесей и резин.

Литература

1. Каблов, В.Ф. Модификация кремнеземных наполнителей для шинных резин / В.Ф. Каблов, В.П.Шабанова, В.И. Аксенов, Л.В. Шпанцева, Д.А. Питушкин / Сборник докладов ХУ11 международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии – 2011», 23 — 27 мая, 2011 года, Москва.
2. Каблов, В.Ф. Модификация кремнезема для протекторных резин /В.Ф. Каблов, В.П. Шабанова, Д.А. Питушкин, А.В.Синельков / Сборник трудов международной конференции «XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» 25 — 30 сентября, 2011 года, Волгоград, Россия, Т.3, с. 212.
3. Шабанова В.П., Аксенов В.И., Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Полякова С.А. Способы модификации кремнекислотных наполнителей для шинных резин. Журнал «Промышленное производство и использование жластомеров», № 3, 2012 , стр 34-37

СИНТЕЗ АЗОМЕТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ВЛИЯНИЯ НА КИНЕТИКУ ВУЛКАНИЗАЦИИ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ СКИ-3

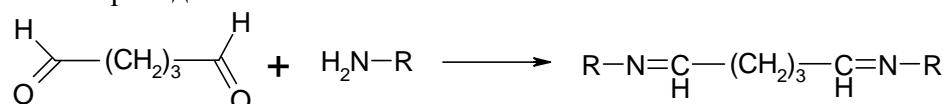
Данилов Д.В., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г.

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ, www.volpi.ru

Одной из фундаментальных задач технологии переработки эластомеров является целенаправленный поиск соединений, потенциально являющихся полифункциональными ингредиентами резиновых смесей.

Анализ литературных данных показал, что в качестве исходных объектов, представляющих интерес с точки зрения полифункциональных соединений, могут быть использованы азометины, химическая структура которых чрезвычайно разнообразна и позволяет предположить их высокую активность.

Нами был проведён синтез азометинов по схеме:



Был использован ряд ароматических, циклических, алифатических аминов.

Состав и строение продуктов определяли с помощью ИК – спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии.

Были проведены кинетические испытания. Изучение влияния азометиновых соединений на кинетику вулканизации резиновых смесей осуществлялось с помощью

реометра Монсанто-100 (США). Полученные экспериментальные данные показывают, что исследованные азометиновые соединения, проявляют высокое ускоряющее действие на процесс серной вулканизации НК.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДОГО БИОТОПЛИВА

**Костин В.Е., к.т.н., доцент, Соколова Н.А., ст. преп., Хлобжева И.Н.,*

к.с/х.н., ст. преп., Каблов В.Ф., д.т.н., профессор, Ганжалова А.А.,

*студент, Мухина К.А., студент, ** Гамага В.В.,*

*к.б.н., доцент ***Родионов С.Н., к.с/х.н., зав. лабораторией*

**Волжский политехнический институт (филиал) ВолГТУ,*

*** Московский государственный гуманитарный университет имени Шолохова,*

**** Волгоградский государственный аграрный университет*

Согласно ГОСТ Р 52808-2007 "Нетрадиционные технологии. Энергетика биоотходов. Термины и определения", биотопливо – это твердое, жидкое или газообразное топливо, получаемое из биомассы термохимическим или биологическим способом. Самый распространенный представитель вида – дрова. Опустив историю возникновения и эволюцию процесса сжигания древесины, отметим, что в настоящее время для производства дров или биомассы используются, так называемые, энергетические леса. Экологические достоинства энергетической биомассы: предупреждение эрозии почвы; при сжигании биомассы, в атмосферу выделяется только CO₂, поглощенный при ее росте.

Другим, пока несколько меньше распространенным видом твердого биотоплива, являются древесные топливные гранулы (ДГТ), или пеллеты. Это топливный продукт, полученный прессованием древесных отходов (опилок, щепы, коры, некондиционной древесины и др.), соломы, отходов сельского хозяйства (навоза, куриного помета, лузги подсолнечника, ореховой скорлупы,) и другой биомассы. В нашем случае мы используем тростник южный и листву. Наиболее распространенное применение пеллет – отопление объектов индивидуального строительства (частные дома, коттеджи), а также небольших производственных помещений. Самый динамично развивающийся рынок потребления пеллет – страны Европейского Содружества. По разным оценкам, в некоторых странах Европы до 2/3 жилых помещений отапливаются с помощью пеллет.

Также, среди видов твердого биотоплива необходимо упомянуть топливные брикеты (высушенные и брикетированные энергоносители биологического происхождения, например, навоз) и биологические отходы с минимальной степенью подготовки к сжиганию (опилки, щепы, кора, лузга, солома, шелуха и т.д.). В Европе топливные брикеты, наряду с пеллетами, используют для отопления жилых и производственных помещений, а щепу в основном сжигают на крупных теплоэлектростанциях мощностью до нескольких десятков мегаватт. Применение топливных брикетов и гранул получило широкое распространение в странах Западной Европы, но пока еще недостаточное развитие в России, хотя в последние годы интерес к этому виду топлива возрастает. Так, по оценкам экспертов, общий объем выпуска твердого биотоплива уже в 2007 году в России составил около 1 миллиона тонн, а в 2010 г достиг 3 миллионов тонн, что составляет 20% от мирового объема, при этом сохраняется тенденция к дальнейшему росту объемов производства.

Для оценки возможности использования указанных видов отходов растительного происхождения для производства твердого биотоплива необходимо иметь представление о технологических и экологических свойствах исходного сырья и готовой продукции. Эти свойства определяют возможность рационального использования технологического оборудования для производства, как самих брикетов, так и тепловой энергии при их сжигании, количество и качество зольного остатка и, в конечном итоге влияют на цену готовой продукции, а это значит и рентабельность мероприятий по утилизации в целом.

В России требования к топливным брикетам регламентируются ГОСТ Р 54220-2010 «Биотопливо твердое. Технические характеристики и классы топлива. Часть 1, а до введения его в действие, ТУ 13-785-84 «Брикеты топливные из коры и мелких древесных

отходов», согласно которым топливные брикеты выпускаются высшего, первого и второго сортов. Технические требования к брикетам по ТУ 13-785-84 представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Технические требования к топливным брикетам

Показатель	Нормы для сортов		
	высший сорт	I сорт	II сорт
Влажность, %	до 5	5-10	10-18
Зольность, %	5	5	5
Низшая удельная теплота сгорания, МДж/кг	16,7-23	14,6-16,7	13,8-14,6
Плотность не менее, кг/м ³	950	950	950
Массовая доля мелочи (куски размером менее 25 мм) не более, %	5	5	5

Кроме показателей качества, представленных в таблице 1.1, оценку возможностей использования топливных брикетов с технологической и экологической точек зрения проводят по содержанию в их составе микро и макро элементов в соответствии требованиями Европейского стандарта EN plus или ГОСТ Р 54220-2010 «Биотопливо твердое. Технические характеристики и классы топлива. Часть 1(Таблица 3). Общие требования». Европейский стандарт EN plus предусматривает различные требования к брикетам, предназначенным для бытового назначения (сертификат EN plus- A1 и EN plus-A2) и для «индустриальных», используемых в промышленных предприятиях и коммунальных котельных (сертификат EN-B).

Мы провели оценку влияния ряда нормируемых и информативных показателей качества топливных брикетов на эффективность их использования с точки зрения влияния на ресурс работы оборудования и воздействия на окружающую среду. В качестве объектов исследования были выбраны топливные брикеты из тростника южного, опавшей листвы, изготовленные в лабораторных условиях ВПИ (филиал) ВолгГТУ, а также топливные брикеты из отходов Волгоградского производственного предприятия ООО «Табачная фабрика Реемтсма-Волга», изготовленные на промышленном оборудовании. Топливные брикеты из отходов табачного производства широко используются для отопления частных домовладений, в том числе расположенных на территории Природного парка «Волго-Ахтубинская пойма». По информации предоставленной производителем брикет состоит из смеси древесных опилок и табачной пыли в соотношении 1:1. Нормативные показатели содержания некоторых макро- и микроэлементов в топливных гранулах приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Нормативные показатели содержания микро- и макроэлементов в топливных брикетах по ГОСТ Р 54220-2010 и EN plus

Нормируемые показатели качества	ГОСТ Р 54220-2010	EN plus- A1	EN plus- A2	EN-B
Хлор (мг/кг)	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,03	≤ 0,03
Сера (мг/кг)	≤ 0,02	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05
Азот(мг/кг)	≤ 0,03	≤ 0,3	≤ 0,5	≤ 1,0
Свинец(мг/кг)	-	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Хром(мг/кг)	-	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Мышьяк(мг/кг)	-	≤ 1	≤ 1	≤ 1
Кадмий(мг/кг)	-	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5
Ртуть(мг/кг)	-	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1
Медь(мг/кг)	-	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Никель(мг/кг)	-	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Цинк(мг/кг)	-	≤ 100	≤ 100	≤ 100

Далее приводятся данные, почему содержание тех или иных химических элементов в твердом биотопливе ограничено. Не все оказывают вредное влияние на окружающую среду, потому мы приведем только те, которые такое влияние оказывают.

Азот В атмосфере оксиды азота соединяются с дождевой водой, образуя азотную и азотистую кислоты. Однако при горении топливных брикетов образование оксидов азота практически не происходит из-за низкого теплового напряжения топочного объема.

Сера. Высокое содержание серы также приводит к сильному загрязнению продуктов сгорания топлива сернистым ангидридом SO_2 . При наличии избыточного воздуха происходит частичное окисление SO_2 до SO_3 (соединяясь с H_2O , образуют H_2SO_4). Серная кислота (H_2SO_4), попадая в атмосферу, вредно действуют на живые организмы и растительность. Сернистые газы, проникая в рабочие помещения, могут вызвать отравление обслуживающего персонала. Топливные брикеты из отходов растительного происхождения, обычно, содержат незначительное количество серы и, поэтому при сгорании практически не выделяют веществ, загрязняющих атмосферу её соединениями (SO_2).

Калий. Повышенное содержание в топливе калия приводит к снижению точки плавления золы и, как следствие, повышенному образованию шлака и возникновению плотных отложений на конвективных поверхностях нагрева, которые значительно будут влиять на КПД котла и на уровень вредных выбросов в продуктах сгорания.

Тяжелые металлы являются естественным составляющим любого органического топлива, в том числе и топливных брикетов из отходов растительного происхождения. Большинство тяжелых металлов (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn, V) при сгорании топлива обычно выбрасываются в окружающую среду в форме соединений (например, оксиды, хлориды) в виде твердых частиц. Только Hg и Se частично присутствуют в газообразной фазе. Менее летучие элементы стремятся сконденсироваться на поверхности малых частиц в потоке дымового газа. Поэтому тонкодисперсные фракции частиц, как правило, обогащены рассматриваемыми элементами. Кроме того большое количество соединений тяжелых металлов может оставаться в золе, оставшейся после сгорания топливных брикетов. Внесение такой золы в почву может быть ограниченным и даже нежелательным. Поэтому ограничение содержания тяжелых металлов в зольном остатке связано с загрязнением окружающей среды и возможностью дальнейшего использования золы.

Нами было определено содержание некоторых металлов в гранулах из тростника (медь, цинк, железо, марганец). Анализ проводился методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией модификаций мга-915м. В результате анализов удалось установить, что по меди имеется незначительное превышение, которое вполне вписывается в погрешности, а по цинку – показатели намного ниже, что является благоприятным фактором, так как цинк при сгорании вызывает сильное задымление, а образующийся оксид цинка неблагоприятно влияет на оборудование. Остальные показатели по металлам, а также азот, сера и хлор в настоящее время находятся на анализах.

Влажность – это количественная характеристика, показывающая содержание в биомассе влаги. Влага является негорючим балластом топлива, снижающим его свойства. Кроме того влажность влияет на теплотворную способность биотоплива и стабильность горения, при низкой влажности (ниже 10%) брикеты при горении практически не выделяют дыма. Брикеты, имеющие низкую влажность, хорошо сохраняются, у них отсутствует склонность к самовозгоранию и развитию микрофлоры (плесени и грибов), появление которой может сделать брикеты негодными к использованию, в связи с угрозой для здоровья людей. Содержание влаги в различных образцах твердого биотоплива приводится в таблице 3.

Таблица 3 – Массовая доля влаги

Наименование образца	Масса тары пустой, г	Масса тары с навеской до высушивания, г	Масса тары с навеской после высушивания, г	Массовая доля влаги, %
m1 (листва дуба, 1 проба)	43,5	44,68	44,62	5,085
m2 (тростник, 1 проба)	38,18	39,34	39,28	5,172
m3 (табак + опилки, 1 проба)	32,82	34,38	34,28	6,410
m4 (древесные гранулы, 1 проба)	31,8	34,26	34,1	6,504
m'1 (листва дуба, 2 проба)	37,62	38,78	38,7	6,897
m'2 (тростник, 2 проба)	37,54	39,54	39,44	5,000
m'3 (табак + опилки, 2 проба)	38,74	39,78	39,7	7,692
m'4 (древесные гранулы, 21 проба)	34,02	35,94	35,84	5,208

Анализ результатов показал, что содержание влаги во всех образцах не превышает допустимых значений и составляет: в образцах из тростника - 5,1 %, образцах из листвы - 6%, гранулах из опилок - 5,9% и в брикетах из отходов табачного производства - 7%.

Зольность – очень важный параметр качества любого твёрдого топлива, так как повышенное содержание золы ухудшает работу топочного оборудования. Зольность топливных брикетов определялась согласно ГОСТ Р 54224-2010 «Топливо твердое из бытовых отходов. Определение зольности» (при температуре выжигания 550 °С) и по методике соответствующей стандарту EN plus (при температуре выжигания 815 °С).

Анализ полученных результатов показывает, что зольность образцов твёрдого биотоплива из тростника составляет 10,9%, что превышает требования стандарта к топливным гранулам премиум-класса, но является сопоставимым с зольностью каменных углей (9...12%).

Содержание зольного остатка в тростнике по данным проведённых исследований составляет 7,3%, тогда как в литературе приводятся более низкие значения 5,12% и 3,2% соответственно.

Анализ теплотворной способности топливных брикетов проводился в сертифицированной лаборатории ООО ЛУКОЙЛ-Волгоградэнерго Волгоградская ГРЭС с помощью специального оборудования – «калориметрической бомбы». Результаты определения теплотворной способности представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Теплотворная способность топливных брикетов

Состав брикета	Калорийность Q, кДж/кг		Примечание
	1-й опыт	2-й опыт	
Табачная пыль 50% и древесные опилки 50%	13193,3	13290,2	После сжигания в бомбе остаётся сильный запах табака, сажа и твёрдая зола
	Q _{ср} =13241,75		
Листва	10227,0	10123,68	После сжигания в бомбе остаётся лёгкая копоть чёрного цвета
	Q _{ср} =10175,34		
Тростник	10075,9	10103,39	После сжигания бомба остаётся чистой
	Q _{ср} =100896,645		

Из полученных данных видно, что после сжигания тростниковых брикетов бомба остается чистой, без остатков сажи и золы, что является очень хорошим эксплуатационным и экологическим показателем. Брикеты же из табачной пыли, применяемые в настоящее время населением, с точки зрения их экологичности значительно уступают.

В настоящее время изучение эксплуатационных, в том числе и экологических характеристик тростника продолжается.

